



⑯ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑯ **Patentschrift**
⑯ **DE 196 05 521 C 1**

⑯ Int. Cl. 6:
B 28 B 1/26
C 04 B 35/00

DE 196 05 521 C 1

⑯ Aktenzeichen: 196 05 521.0-25
⑯ Anmeldetag: 15. 2. 96
⑯ Offenlegungstag: —
⑯ Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: 3. 7. 97

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

⑯ Patentinhaber:

Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, 76133
Karlsruhe, DE

⑯ Erfinder:

Haußelt, Jürgen, Prof. Dr., 76726 Germersheim, DE;
Zimmermann-Chopin, Rainer, Dr., 76287
Rheinstetten, DE

⑯ Für die Beurteilung der Patentfähigkeit
in Betracht gezogene Druckschriften:

EP 4 2 81 77 A2/ A3
Keramische Zeitschrift, 44 (1992) [10] S.677-681;

⑯ Druckschlickerverfahren zur Herstellung mikrostrukturierter keramischer Bauteile

⑯ Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Abformen von Kleinst- und Mikrobauteilen aus Keramik, bei welchem ein lösungsmittelhaltiger Schlicker in eine schließbare Form, bei der ein Flächenanteil porös ist, gebracht wird, dann mittels Druck ein Teil des Lösungsmittels im Schlicker abgetrennt wird, worauf der so erzeugte Grünling gebrannt wird. Aufgabe der Erfindung ist es, das Verfahren so auszustalten, daß die Keramikoberfläche nicht mehr beschädigt wird. Gelöst wird diese Aufgabe dadurch, daß:
a) ein lösungsmittelhaltiger Schlicker verwendet wird, welcher mindestens eine Komponente enthält, welche durch Licht aushärtbar ist,
b) eine Form verwendet wird, von der ein Teil lichtdurchlässig ist und
c) der Grünling vor dem Brand durch Einwirkung von Licht ausgehärtet wird.

DE 196 05 521 C 1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung mikrostrukturierter keramischer Bauteile nach dem Oberbegriff des Patentanspruchs 1.

Der konventionelle Schlickerguß und das Druckschlickern sind Formgebungsverfahren, die bereits seit vielen Jahren zur Herstellung von Formteilen mit Dimensionen von einigen Metern bis herab zu wenigen Millimetern eingesetzt werden. Das Druckschlickern besitzt gegenüber dem drucklosen Schlickerguß den Vorteil einer höheren Scherbenbildungsraten (Schnelligkeit), einer geringeren Tendenz zur Blasenbildung im Grüning und einer insgesamt besseren Entfeuchtung und Verdichtung des Grünings.

Neuerdings gewinnt die Herstellung von keramischen Formteilen für die Mikrotechnik zunehmend an Bedeutung. Die für die Keramik angestrebten Abmessungen weisen laterale Dimensionen und Strukturhöhen von wenigen Mikrometern bis zu einigen hundert Mikrometern auf, wobei häufig hohe Aspektverhältnisse von über 10 erreicht werden müssen.

Ein Massenfertigungsverfahren zur Herstellung mikrostrukturierter Kunststoffteile mit hohem Aspektverhältnis ist das sogenannte LIGA-Verfahren (Lithographie-Galvanik-Abformung). Die Herstellung von plattenförmigen Mikrostrukturkörpern aus Polymethylmethacrylat (PMMA) ist in der DE 34 40 110 C1 vorgestellt. Hierbei wird eine PMMA-Platte durch eine Röntgenmaske mit energiereicher Synchrotronstrahlung durchstrahlt, worauf die bestrahlten Bereiche mit einem flüssigen Entwickler herausgelöst werden. Das mikrostrukturierte PMMA-Teil wird darauf galvanisch mit einem Metall aufgefüllt und mit flüssigem Entwickler entfernt. Hierdurch kann eine metallische Mikroform erzeugt werden, die sich zur Massenfertigung von Kunststoffteilen über den Spritzguß eignet. Sollen anstelle von Kunststoffen mikrostrukturierte Keramiken erzeugt werden, kann dieses Verfahren nicht mehr gewählt werden.

Statt dessen können die über das LIGA-Verfahren, die mikromechanische Formgebung, oder über das Bohren und Fräsen hergestellten Formen als Abformwerkzeug für keramische Massen benutzt werden. Die Mutterstrukturen werden dabei als Negativ auf die Abformmasse übertragen und diese dann zur Keramik umgesetzt.

Ein Verfahren zur Herstellung keramischer Mikrostrukturen ist das Prägen von Keramikfolien, die aus Keramikpulvern, Bindern und Plastifizierern zusammengesetzt sind, wie es aus der DE 43 10 068 bekannt ist. Beim Prägen werden üblicherweise metallische Formen eingesetzt, da Kunststoffformen mitunter zu geringe Festigkeiten aufweisen. Die Abformung hintschnittenen Profile und Formen mit sehr hohen Aspektverhältnissen lässt sich nur sehr schlecht verwirklichen, da die Prägeform vor der Keramisierung aus den Folien herausgezogen werden muß.

Des weiteren ist aus der EP 0 428 177 A2 und A3 der Einsatz durch Licht aushärtbarer organischer Binder zur Steigerung der Grünfestigkeit von mittels Schlickerguß geformter keramischer Teile bekannt.

Weitere Verfahren für die Abformung von Mikrostrukturen sind der Schlickerguß (K. Lubitz et al, Ferroelectrics, 133 (1992) 21–26) und der Druckschlickerguß (F. Nöker et al, Keramische Zeitschrift, 44 (1992) [10] 677–681) mit wäßrigen Schlickern, die organische Binder und Keramikpulver aus Zr-, Al-Oxid oder PZT-

Keramik enthalten. Beim Druckschlickerguß wird der Schlicker in einer Filterpresse in eine Mutterstruktur gefüllt und überschüssiges Lösungsmittel abgepreßt. Da sich die Form, insbesondere bei hintschnittenen Profilen, nicht ohne Beschädigung vom Grüning abtrennen lässt, ist es vorteilhaft Formen aus Kunststoff zu verwenden, die vor oder während der Keramisierung zersetzt werden können. Solche Kunststoffformen werden daher auch als "verlorene Formen" bezeichnet. Das Auflösen der Kunststoffformen scheitert zumeist daran, daß auch die organischen Bestandteile des Grünings von den entsprechenden Lösungsmitteln angegriffen werden und somit auch der Grüning aufgelöst wird. Üblicherweise werden die Kunststoffformen daher vor oder während der Keramisierung des Grünings pyrolysiert. Der Abbrand der verlorenen Formen führt jedoch häufig zu einer, je nach Grüningszusammensetzung verschiedenen stark ausgeprägten Schädigung der Keramikoberfläche oder gar zum Ablösen der gesamten Mikrostruktur.

Aufgabe der Erfindung ist es ein Verfahren der e. g. Art so auszustalten, daß die Keramikoberfläche nicht mehr beschädigt wird.

Gelöst wird diese Aufgabe durch die Merkmale des Patentanspruchs 1. Die Unteransprüche beschreiben vorteilhafte Ausgestaltungen des Verfahrens.

Eine wichtige Voraussetzung für eine unproblematische Entfernung des Kunststoffformteiles ist die Herstellung eines unlöslichen und sehr harten Grünings. Hierdurch wird erreicht, daß sich das Kunststoffformteil auflösen lässt, oder daß der Grüning während der Pyrolyse des Kunststoffformteils noch genügend Festigkeit aufweist, um nicht durch dessen Abbrand beschädigt zu werden. Das Problem wird dadurch gelöst, daß Schlicker verwendet werden, die sich nach der Formgebung über eine Vernetzungsreaktion des organischen Binders (Kunststoff) aushärten lassen. Es handelt sich hierbei um Kunststoffmischungen auf der Basis von mono- und oligomeren Acrylaten und Methacrylaten, die über eine radikalische Polymerisation ausgehärtet werden. Der hierdurch erzeugte Grüning ist in den zur Auflösung der Kunststoffformen verwendeten Lösungsmitteln unlöslich und besitzt aufgrund der hohen Quervernetzung auch nur eine sehr geringe Quellfähigkeit. Aufgrund seiner chemischen Zusammensetzung wirkt der organische Binder unter Umständen als schwaches Lösungsmittel auf die Kunststoffform. Dieses tritt besonders für den Fall von niedermolekularen Acrylaten und Methacrylaten bei der Verwendung von PMMA-Formteilen in Erscheinung. Das Anlösen der PMMA-Formen tritt besonders dann auf, wenn der Schlicker zur Durchführung einer thermisch initiierten Vernetzung erhitzt werden muß. Das in der Erfindung vorgestellte Verfahren berücksichtigt dieses Problem dadurch, daß der organische Binder nicht thermisch, sondern photoinduziert, das heißt durch Bestrahlung mit Licht, ausgehärtet wird. Hierdurch werden höhere Temperaturen vermieden und nur eine vergleichsweise kurze Aushärtungszeit von einigen Minuten benötigt. Darüberhinaus sind auch keine besonderen Heiz- und Kühlzyklen zur Behandlung des Abformwerkzeuges notwendig.

Das erfindungsgemäße Verfahren besitzt gegenüber den bisherigen Verfahren zur Abformung über das Druckschlickern nach der Methode der verlorenen Formen zwei wesentliche Vorteile. Zum einen besitzt der Grüning durch die Vernetzung des organischen Binders eine hohe Festigkeit und ist in den Lösungsmitteln der Kunststoffformen unlöslich. Zum anderen wird durch die photoinduzierte Aushärtung des organischen Binders

der während der thermischen Aushärtung auftretende Angriff auf die Kunststoffform verhindert und darüber hinaus die Aushärtungszeit verkürzt.

Die Erfindung wird im folgenden anhand von vier Ausführungsbeispielen näher erläutert.

Beispiel 1

Zur Herstellung eines Schlickers wird die Kunststoffkomponente mit dem anorganischen Füllstoff mischgemahlen. Die Kunststoffkomponente besteht aus einer Mischung der Monomere Bisphenol A-diglycidylmethacrylat (Bis-GMA) 50 Gew% (20–70%) und Urethandimethacrylat 30 Gew% (20–70%), sowie dem Photoinitiator aus Bisacylphosphinoxid 2 Gew% (1–6%) und Benzoyl-Derivat 6 Gew% (4–12%). Der anorganische Füllstoff besteht aus nanokristallinem Y-stabilisiertem ZrO_2 -Pulver, dessen Anteil am Schlicker bei 45 Gew% (10–60%) liegt. Dieser flüssige Schlicker wird in eine Filterpresse eingefüllt, bei der die Unterseite aus einer mikrostrukturierten PMMA-Form, die über den LIGA-Prozeß oder durch mikromechanische Bearbeitung gefertigt wurde, besteht. Die PMMA-Form wird von unten durch eine das Werkzeug nach unten abdichtende Auflage gestützt. Der poröse Stempel mit einem mittleren Porenradius < 12 μm wird auf den Schlicker gefahren und der Druck auf einen der speziellen Mikrostruktur der PMMA-Form angemessenen Wert erhöht, wobei flüssiges Kunststoffgemisch durch den porösen Preßstempel austritt. Der Preßvorgang wird beendet sobald die Hohlräume der Mikrostruktur mit dem Schlicker gefüllt sind und ausreichend flüssiges Material abgetrennt wurde. Der Feststoffgehalt im Schlicker liegt danach zweckmäßigerweise im Bereich von 70 bis 85%. Der Schlicker wird darauf durch die transparente PMMA-Form mit einer Blaulichtlampe belichtet, wobei die Aushärtung zum Grünling innerhalb von fünf Minuten erfolgt. Um die Aushärtungstiefe zu vergrößern kann zusätzlich auch von der Rückseite her belichtet werden. Danach kann der ausgehärtete Grünling zusammen mit dem PMMA-Werkzeug aus der Prägevorrichtung entnommen werden. Die Entfernung des PMMA-Werkzeuges erfolgt durch Auflösen in Aceton oder Ethylacetat. Der Grünling wird unter Luftzutritt mit einer Aufheizgeschwindigkeit im Bereich von 0,1 bis 1 K/min bis auf eine Endtemperatur von 1450°C mit einer Haltezeit von 0,5 bis 3 h zu einer dichten ZrO_2 -Keramik umgesetzt.

Die vorgestellte Abformtechnik ist auf die besonderen Anforderungen der Abformung von Kunststoffformteilen aus dem LIGA-Prozeß oder der mikromechanischen Fertigung abgestimmt. Aufgrund der notwendigen Lichttransparenz des Schlickers sind insbesondere dünne Formteile, aber auch Kleinteile aus durchscheinendem Glas und Glaskeramik herstellbar. Als weiteres Anwendungsgebiet der Schlicker kommt die Herstellung von lithographisch strukturierbaren Keramikschichten in Betracht.

Beispiel 2

Für Abformversuche mit einem strahlungshärtenden Kunststoff wurde eine relativ einfache Mikrostruktur ausgewählt. Das Testwerkzeug für diese Mikrostruktur weist ca. 10000 quadratische Löcher von 150 μm Kantenlänge im Abstand von 150 μm und eine Formnesttiefe von 550 μm auf. Damit wird ein Array aus ca. 10000 quadratischen Säulen mit einer Kantenlänge von 150

μm und einer Periode von 300 μm in einer Höhe von 550 μm abgeformt. Wird das Säulenarray in Polymethylmethacrylat (PMMA) abgeformt, ergibt sich nach dem alten Stand der Technik eine Zykluszeit von derzeit ca. 20 Minuten. PMMA weist mit seiner Glasübergangstemperatur von ca. 110°C eine relativ geringe Erstarrungstemperatur auf. Bei Kunststoffen mit höherer Glasübergangstemperatur können sich u. U. noch höhere Zykluszeiten einstellen.

10 Im Gegensatz dazu wurde diese Mikrostruktur in einem strahlungshärtenden Kunststoff abgeformt. Es wurde dabei ein Kunststoff auf Methylacrylat-Basis verwendet, dem ein Photoinitiatorsystem zugegeben wurde. Sofort nach der Formfüllung wurden die Mikrostrukturen vier Minuten mit Licht im Wellenlängenbereich von ca. 400 bis 500 nm bestrahlt und anschließend entformt. Durch die schnelle Verarbeitung der Formmasse in einem Werkzeug aus PMMA, das zumindest zum Teil aus einem Material besteht, das der Formmasse ähnelt, wird verhindert, daß die Formmasse Werkzeugteile anlöst oder in sie eindiffundiert. Damit wird eine Schädigung des PMMA-Werkzeuges, wie es dem Fachmann beim Reaktionsguß bekannt ist, verhindert. Durch diese neue Abformtechnik wurde zur Herstellung von Mikrostrukturen eine Reduzierung der Zykluszeit von üblicherweise ca. 20 Minuten auf ca. 5 Minuten, d. h. im Mittel auf ein Viertel erreicht.

15 Die Formmasse besteht beispielsweise aus einer Komponente von einem oder mehreren Monomeren, die durch radikalische Polymerisation aushärten, meist Methacrylaten oder -amide sowie einem oder mehreren Photoinitiatoren aus Benzildimethylketale, Benzoylalkohole oder Bisacylphosphinoxide bis zu einer Gewichtskonzentration von sinnvollerweise maximal 10% (GeW, auch im folgenden), die bei Belichtung durch Bildung von Radikalen die Polymerisation der Methacrylaten bewirken.

20 Beispielsweise besteht die Formmasse aus den Kunststoffkomponenten Glycerin-1,3-Dimethylacrylat 25% (0–50%), Ethylenglycoldimethylacrylat 25% (0–50%), Methylmethacrylat 30% (5–45%) und Trimethylolpropan-Triacrylat 15% (0–30%) sowie dem Photoinitiator 5% (1–10%) (z. B. CGI 1700 der Firma Ciba Geigy).

25 Der Druck wird auf einen der speziellen Struktur der PMMA-Form angemessenen Wert erhöht und solange gehalten, bis die Hohlräume der Struktur mit der Formmasse gefüllt sind. Danach wird der Druck zurückgenommen und das Prägewerkzeug so gedreht, daß die PMMA-Seite offen liegt. Die Aushärtung des Composites erfolgt hierauf durch einminütige Bestrahlung einer Halogenlampe mit Licht im Wellenlängenbereich von 400 bis 500 nm durch das PMMA-Werkzeug hindurch. Danach kann das ausgehärtete Compositeharz zusammen mit dem PMMA-Werkzeug aus der Prägevorrichtung entnommen werden.

Beispiel 3

30 Eine PMMA-Form, die über den LIGA-Prozeß, oder durch mikromechanische Fertigung strukturiert wurde, wird mit der strukturierten Seite nach oben in eine Prägevorrichtung gelegt. Zweckmäßigerweise ist die Prägevorrichtung so konstruiert, daß das PMMA-Werkzeug auf seiner Unterseite mechanisch abgestützt wird. Das Werkzeug wird danach mit einem Composite aus Kunststoffmischung und anorganischem Füllstoff überschichtet, wobei der Gewichtsanteil der anorganischen

Komponente im Bereich von 0—70% liegen kann.

Die Kunststoffmischung besteht aus den Komponenten Isopropyliden-bis(2-hydroxy-3-(4-phenoxy)propylmethacrylat) (10—30%), 3,6-Dioxaoctamethylendimethacrylat (10—40%), 7,7,9-Trimethyl-4,13-dioxo-3,14-dioxa-5,12-diazahexadecan-1,16-diolmethacrylat (30—70%) und dem Photoinitiator CG11700 (Fa. Höchst) (1—10%). Der anorganische Füllstoff besteht aus einer Mischung von SiO_2 (0—90 Gew.anteile v. Füllstoff) und Bariumaluminumborosilikat (0—40 Gew.anteile v. Füllstoff).

Danach wird ein Preßstempel auf das weiche Compositematerial gefahren. Der Druck wird auf einen der speziellen Mikrostruktur der PMMA-Form angemessenen Wert erhöht und solange gehalten, bis die Hohlräume der Mikrostruktur mit dem Compositematerial gefüllt sind. Danach wird der Druck zurückgenommen und das Prägewerkzeug so gedreht, daß die PMMA-Seite offenliegt. Die Aushärtung des Composites erfolgt hierauf durch einminütige Bestrahlung mit einer Halogenlampe mit Licht im Wellenlängenbereich von 400 bis 500 nm durch das PMMA-Werkzeug hindurch. Danach kann das ausgehärtete Compositeharz zusammen mit dem PMMA-Werkzeug aus der Prägevorrichtung entnommen werden.

10

15

20

25

Beispiel 4

Eine PMMA-Form, die über den LIGA-Prozeß oder durch mikromechanische Fertigung strukturiert wurde, wird mit der strukturierten Seite nach oben in die Reaktionsgußmaschine gelegt. Das Werkzeug wird danach mit einem niedrigviskosen Composite übergossen, das einen Gewichtsanteil an anorganischem Füllstoff von 40—70% aufweist. Die Kunststoffkomponente besteht aus Bisphenol A-diglycidylmethacrylat (Bis-GMA) (50—70%) und Urethandimethylacrylat (UDMA) (20—40%), sowie dem Photoinitiatorsystem (1—10%) aus 2,4,6-Trimethylbenzoyldiphenyl-phosphinoxid und 2-Hdroxy-2-Methyl-1-phenyl-propanol-1-on im Verhältnis 1 : 1 (1 : 3 bis 3 : 1). Der anorganische Füllstoff besteht aus nanokristallinem ZrO_2 -Pulver. Das Werkzeug wird geschlossen und evakuiert. Es kann nachfolgend mit Stickstoff belüftet werden. Danach wird die Aushärtung des Composites durch einminütige Bestrahlung mittels einer Blaulichtlampe mit einem Wellenlängenbereich von 400 bis 500 nm durch das PMMA-Werkzeug hindurch vorgenommen. Das ausgehärtete Compositeharz wird danach aus der Reaktionsgußmaschine entnommen.

30

35

40

45

50

Patentansprüche

1. Verfahren zum Abformen von Kleinst- und Mikrobauteilen aus Keramik, bei welchem ein lösungsmittelhaltiger Schlicker in eine schließbare Form, bei der ein Flächenanteil porös ist, gebracht wird, dann mittels Druck ein Teil des Lösungsmittels im Schlicker abgetrennt wird, worauf der so erzeugte Grünling gebrannt wird, dadurch gekennzeichnet, daß:

55

- a) ein lösungsmittelhaltiger Schlicker verwendet wird, welcher mindestens eine Komponente enthält, welche durch Licht aushärtbar ist,
- b) eine Form verwendet wird, von der ein Teil lichtdurchlässig ist und
- c) der Grünling vor dem Brand durch Einwirkung von Licht ausgehärtet wird.

60

65

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Formgebung mit Hilfe eines PMMA (Polymethylmethacrylat)-, PE (Polyethylen)-, oder PC (Polycarbonat)-Werkzeuges erfolgt.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die lichtdurchlässige Seite des Werkzeuges aus einem mikrostrukturierten Kunststoff, wie PMMA (Polymethylmethacrylat)-, PE (Polyethylen)-, oder PC (Polycarbonat) besteht.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die transparente Seite des Werkzeuges nach dem Aushärten zusammen mit dem Grünling aus der Druckschlickervorrichtung entnommen wird.

6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die transparente Seite des Werkzeugs zur Trennung vom Grünling entweder thermisch abgebaut oder durch geeignete Lösungsmittel aufgelöst wird.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß als organischer Binder des Schlickers eine Mischung aus Monomeren oder Oligomeren von Acrylsäure oder Methacrylsäure, sowie deren aliphatische oder aromatische Derivate, wie zum Beispiel Diethylenglykol-dimethacrylat, Triethylenglycol-dimethacrylat, Decandioldimethacrylat, 3-(Methacryloxy)propyltrimethoxysilan, Bisphenol-A-diglycidylmethacrylat, Bisphenol-A-ethoxydiacrylat, Urethandimethacrylat, Bisphenol-A-ethoxydimethacrylat oder Hydroxymethylmethacrylat eingesetzt wird.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß der verwendete Schlicker ein Photoinitiatorsystem, bestehend aus Photoinitiatoren und Regulatoren, beinhaltet, das eine Polymerisation, vorzugsweise eine radikalische Polymerisation, auslöst oder beschleunigt.

9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß das Photoinitiatorsystem aus einem Gemisch der folgenden Verbindungen aufgebaut ist: Benzil, Benzilaketal, Benzildimethylketal, Benzoylalkohole, 2-Hydroxy-2-methyl-1-phenylpropan-1-on, 2,4,6-Trimethylbenzoyldiphenylphosphinoxid, N,N-Dimethyl-p-toluidin, N,N-Dimethylaminoethylmethacrylat, Triethanolamin, Methyl-diethanolamin, Dimethylaminobenzaldehyd.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß als suspendierte feste Bestandteile alle anorganischen Keramiken, Gläser oder Glaskeramiken, die aufgrund ihrer Zusammensetzung und Größe die lichtinduzierte Aushärtung der Matrix nicht verhindern, eingesetzt werden können.

11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß als feste Bestandteile Feinpulver aus oxidischen Gläsern, Keramiken oder Glaskeramiken der Elemente Mg, Ca, Sr, Ba, B, Al, In, Si, Ge, Sn Pb, Ti, Zr, V, Nb, sowie Elementen aus der Gruppe der Lanthaniden und Actiniden verwendet werden.

12. Verfahren nach dem Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß die Feinpulver mit Hilfe von Si-

lanen oder acrylgruppenträgenden Silanen oberflächenbehandelt wurden.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

- Leerseite -